

WATER REPELLENT ARTICLE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP8012375
Publication date: 1996-01-16
Inventor(s): TADA HIROAKI; others: 04
Applicant(s):: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Requested Patent: ☒ JP8012375 ←
Application Number: JP19940148869 19940630
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C17/30 ; B60J1/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To produce a water repellent article excellent in durability such as weather resistance, water proof and moisture proof and having a coating excellent in water repellency.

CONSTITUTION:This water repellent article is formed by mixing a soln. obtained by hydrolyzing fluoroalkyl group-containing silane compd. and polydimethylsiloxane and/or polydimethylsiloxane deriv. in a solvent with a soln. obtained by hydrolyzing alkoxysilane compd. in a solvent and applying this solution mixture on a surface of a base material. In the coated base material, the concn. of fluoroalkyl group and methyl group in an outside surface layer is higher than that in an inner layer of a coating film.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12375

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/30		B		
B 6 0 J 1/00		Z		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-148869	(71)出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22)出願日	平成6年(1994)6月30日	(72)発明者	多田 弘明 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72)発明者	山本 博章 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72)発明者	永山 裕嗣 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水性物品及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐候性、耐水性、耐湿性などの耐久性能に優れ、かつ優れた撥水性能を有する被覆を有する撥水性物品が得ること。

【構成】 フルオロアルキル基含有シラン化合物と、ポリジメチルシロキサンおよび／またはポリジメチルシロキサン誘導体を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基およびメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性物品である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオロアルキル基含有シラン化合物と、ポリジメチルシロキサンおよび／またはその誘導体の混合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基およびメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性物品。

【請求項2】 フルオロアルキル基含有シラン化合物とポリジメチルシロキサンおよび／またはその誘導体を溶媒中で酸触媒下で所定時間保持して加水分解した溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で酸触媒下で所定時間保持して加水分解した溶液を所定の割合で混合し、この混合液を基材表面に塗布し、その後加熱することを特徴とする撥水性物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は撥水性物品、特に建築、自動車、車両、航空機あるいは船舶などの風防ガラス、光学部品レンズその他の物品に撥水性被膜を施した撥水性物品およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 建築、自動車、車両、航空機あるいは船舶などの風防ガラス、光学部品レンズその他のガラス製品等に用いられるガラス物品表面に撥水性を付与すると、1) 汚染成分を含有した水滴がガラス表面に残存しないため、ガラスの汚染防止や焼け防止効果がある、2) 撥水性ガラスを自動車のフロントガラスやサイドガラスなどに使用した場合、雨天走行時でも、ガラス表面に付着した雨水が風圧によって吹き飛ばされ、ドライバーの視野が確保され走行安全性が向上する、など種々の効果が期待できる。また、このような撥水性ガラスの作製方法としては、ポリジメチルシロキサン系を中心とする有機シリコン化合物や含フッ素シリコン化合物からなる撥水剤をガラス表面に湿式塗布、プラズマや蒸着により乾式塗布する方法などが一般的に用いられている。

【0003】 また、このような撥水性能を長期間にわたって維持するためには基材表面との結合性を高めたり、基材中から撥水膜中に撥水膜を劣化させる成分が溶出するのを防ぐため、撥水剤との結合性の良い材料や、ガラス中のアルカリ金属イオンなどの不純物遮蔽性の高い材料を(1) あらかじめ基材に成膜したり、(2) 撥水剤と混合したものを基材に塗布する方法が考案された。例えば(1) の例としては酸化珪素膜を成膜した上にシリコン系撥水剤を塗布するもの(特開平5-24885)、(2) としてはいわゆるゾルゲル法による膜で、例えばアルコキシシラン化合物とフルオロアルキルシラン化合物を混合したものを加水分解する(特開平4-3

38137)、あるいは、アルコキシシラン化合物を加水分解したものにフルオロアルキルシランを反応させ合成したフルオロアルキルシラン変性シラノールオリゴマー(特公昭63-24554)を塗布することにより成膜されたフルオロアルキル基含有酸化珪素膜を挙げることができる。(3) としてはゾルゲル膜の改良法が挙げられる。これは、フルオロアルキルシラン化合物の加水分解液とアルコキシシラン化合物の加水分解液を別々に調製し、コーティング直前に両者を混合、希釈し、塗布液とするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、(1)の方法では、撥水剤を一度だけ基材に塗布する方法にくらべて耐久性が高くなるものの、2度の処理を必要とするため実用的なコストを達成することは難しい。また、

(2)の方法では単層膜であるため製造コストは実用的であるが、十分な耐久性向上効果は得られない。また

(2)の方法で製造した撥水膜は(1)の方法で製造した撥水膜にくらべて耐久性は若干改良されるものの、初期の撥水性能が低いという問題があった。さらに、

(3)の方法で作製した撥水膜は(2)の方法による膜に比べて、水に対する接触角が増加し、耐水性が向上する。しかしながら、水滴の滑り落ち易さを示す転落角も増加する傾向が認められた。一般的な用途についてもそうであるが、特に自動車用の撥水性ガラスでは、安全性確保のために低い転落角が必要になる。

【0005】 本発明はこのような欠点を除去し、優れた撥水性能(即ち、高い接触角と低い転落角)と高耐久性を合わせ持つ実用的なコストのガラス等の透明物品または不透明物品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはゾルゲル法で撥水膜を成膜するのに用いる塗布液を調合する際、フルオロアルキル基含有シラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより、水に対する接触角を増加させ、かつ耐久性を改善し得ることを見いだした。この方法による撥水膜は、最表面でのフルオロアルキル基密度が従来法より高く、水に対する接触角は増加する。しかしながら、転落角はかなり大きい。この原因は、剛直で嵩高いフルオロアルキル基がたとえ基板表面に最密充填されたとしても、その大きな隙間を通して水と基板表面が相互作用し得るためと考えられる。水と基板表面との相互作用が大きくなると、転落角が増加することが既に報告されている(多田、永山、J.Electrochem.Soc., 140巻, L140頁, 1993年)。

【0007】 本発明は、フルオロアルキル基同志の比較的大きな隙間を小さなメチル基で埋めることにより、水と基板表面との直接的な相互作用を減少させることを意

図したものである。

【0008】すなわち、本発明は（a1）フルオロアルキル基含有シラン化合物と、（a2）ポリジメチルシロキサンおよび／またはその誘導体の混合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液（A）と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液（B）とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基およびメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性物品である。

【0009】また、本発明の方法はいわば2層膜を1回の塗布工程で成膜できる方法でありコスト面からも上記の従来法のような2回の塗布で2層膜を成膜する方法より有利である。

【0010】本発明におけるフルオロアルキル基含有シラン化合物とはアルキル基を有するシラン化合物であってそのアルキル基の水素の一部または全部をフッ素で置換したものであり、例えば3-ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ビス-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルモノメチルジクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルジメチルモノクロロシラン等を挙げることができる。

【0011】本発明におけるポリジメチルシロキサンおよびポリジメチルシロキサン誘導体は、前述の様にフルオロアルキル基間の隙間を埋める役割をするメチル基の供給源になるものである。この場合に、分子鎖中にメチル基を有するポリマーであれば、いかなるものでも使えるわけではない。即ち、剛直なフルオロアルキル基の間隙に十分入るようにポリマー鎖が柔軟であることが重要である。本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリジメチルシロキサンおよびその誘導体がこの様な要求を満足し得るものであることを見だし、本発明をなすに至った。具体的に、ポリジメチルシロキサンおよびポリジメチルシロキサン誘導体としては、単位構造としてジメチルシロキサンを含むものであれば、いかなる種類のものでも使用することができる。例えば、ポリジメチルシロキサン以外にも、両末端のそれぞれまたは片末端に1〜3個のヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基を有するポリジメチルシロキサン誘導体、さらには1部の側鎖にこれらの官能基を有するポリジメチルシロキサン誘導体等を使用することができる。ポリジメチルシロキサンおよびポリジメチルシロキサン誘導体の分子量は特に制限されるものではなく、ポリマーよりもむしろオリゴマーに分類されるような低分子量体であってもかまわない。中でも、分子量が500から10000程度のものを好適に用いることができる。あまり分子量が大きすぎると粘度が高すぎて扱い難く、また、製膜後表面にポリジメチルシロキサンが遍在し易くなる。逆に分子量が小

さすぎると、揮発し易くなり、不都合である。

【0012】ポリジメチルシロキサン（および／またはポリジメチルシロキサン誘導体）のフルオロアルキル基含有シラン化合物に対する重量比はフルオロアルキル基含有シラン化合物の添加量によっても異なるが、通常は0.2〜2.0の範囲に入る。特に0.26〜0.69の範囲にあることが望ましい。この比率が小さすぎると、前述の様に初期の水滴の滑り落ち易さが小さく（転落角の初期値が大）になる。また、大きすぎると、初期の撥水性が悪く（接触角の初期値が減少）になると共にその耐水性が減少する。

【0013】本発明において、フルオロアルキル基含有シラン化合物およびポリジメチルシロキサン（および／またはその誘導体）はエチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、アセトン、などの有機溶媒または水溶媒によって所定濃度の溶液にする。この濃度は通常2〜80重量%である。濃度があまり低すぎると撥水性が小さくなり、あまり高すぎるとヘイズが発生し易くなり好ましくない。そしてこの溶液に酸触媒例えば塩酸を加えて、そのまま所定時間静置してフルオロアルキル基含有シラン化合物の加水分解および重縮合を起こさせる。加水分解および重縮合があまり進みすぎると、その後のアルコキシシラン化合物の加水分解、重縮合物との反応が生じなくなって不都合になる。前記所定静置時間は、全Si原子の内、0または1個のシロキサン結合を形成しているもの（E）の割合が0で、2個のシロキサン結合を形成しているもの（M）の割合が0.3〜0.6の範囲にあり、かつ3個のシロキサン結合を形成しているもの（T）の割合が0.5〜0.7に入るまでの時間が好適である。その時点で次の操作に移す。

【0014】また、本発明で用いるアルコキシシラン化合物とは $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ で表される水素化珪素の一つまたは2以上の水素をアルコキシ基例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等で置換したものであり、例えばテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどを挙げることができる。

【0015】本発明において、アルコキシシラン化合物はメチルアルコール、エチルアルコール、酢酸エチル、アセトン、などの有機溶媒または水溶媒によって所定濃度の溶液にする。この濃度は通常2〜80重量%である。濃度があまり低すぎるとシリカゾルの生成に長時間を要することになり、あまり高すぎると溶液粘度が大きくなりコーティングが困難となって好ましくない。そしてこの溶液に酸触媒例えば塩酸を加えて、そのまま所定時間静置してアルコキシシラン化合物の加水分解および重縮合を起こさせる。加水分解および重縮合があまり進みすぎると、その後のフルオロアルキル基含有シラン化合物とポリジメチルシロキサン（および／またはポリジメチルシロキサン誘導体）の混合物の加水分解、重縮合物との反応が生じなくなって不都合になるので、上記所

定時間はフルオロアルキル基含有シラン化合物／ポリジメチルシロキサン誘導体混合物の加水分解液と同様に2～10日静置した後に、次の操作に移す。

【0016】本発明において、フルオロアルキル基含有シラン化合物とポリジメチルシロキサン（および／またはポリジメチルシロキサン誘導体）の混合物を溶媒中で加水分解した溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解した溶液とを混合するが、この混合比率は、混合溶液中でフルオロアルキル基含有シラン化合物から由来する成分とアルコキシシラン化合物から由来する成分との重量比で0.1：99.9～10：90であり、より好ましくは0.5：95.5～5：95である。フルオロアルキル基含有シラン化合物とポリジメチルシロキサンおよび／またはポリジメチルシロキサン誘導体由来する成分が少なすぎると撥水性能がそれほど向上せず、逆に多すぎると過剰分が表面に付着しヘイズ欠点になるために好ましくない。また混合溶液の固形分濃度は、塗布厚みによって異なるが、通常は0.5～1重量％である。

【0017】次に、この混合液を基材表面に、フローコート法、はけ塗り、ロールコート法、スピンコート法等公知の方法により塗布する。両加水分解液を混合してから塗布するまでの時間があまり長すぎるとフルオロアルキル基含有シラン化合物とアルコキシシラン化合物との反応が進みすぎてしまって、混合の前に予め加水分解した効果が失われるので、混合後10時間以内、好ましくは5時間以内に塗布することが好ましい。これによって基材表面のOH-基とフルオロアルキル基含有シラン化合物とポリジメチルシロキサンおよび／またはポリジメチルシロキサン誘導体とアルコキシシラン化合物の三者の加水分解-縮合物が同時に反応する。

【0018】この際、上述のようにフルオロアルキル基の表面エネルギーが低いために、塗布液を塗布すると、自然にフルオロアルキルシラン成分が塗布膜の外側表面に移動し、または／およびフルオロアルキル基が外側表面に向かって規則的に配向し、外側表面層では塗布膜の内層に比してフルオロアルキル基が高い濃度で存在することになり、そのままの状態上記反応が進んでフルオロアルキルシラン変性シラノールポリマーのゲル層を形成する。この場合に、フルオロアルキル基含有シラン化合物とポリジメチルシロキサンおよび／またはポリジメチルシロキサン誘導体とは共加水分解状態にあることからお互いにある程度結合していると考えられる。また、ポリジメチルシロキサンおよび／またはポリジメチルシロキサン誘導体は、その表面自由エネルギーも低いことから、コーティング直後にフルオロアルキルシラン成分と共に最表面に移動すると考えられる。

【0019】その後、この膜を100～300℃で10分～3時間加熱させることにより、溶媒を蒸発させ、生じた膜内の空孔を埋めて酸化珪素を主成分とする緻密な

撥水膜であって、フルオロアルキル基およびメチル基が膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性物品が得られる。

【0020】本発明で用いられる基材は、透明または不透明な無機ガラス、有機ガラス、金属、プラスチックなどの、板状、棒状、その他の形状の物品であり、好ましくは建築、自動車、車両、航空機あるいは船舶などの風防ガラス、光学部品レンズのような透視性が必要とされるガラス製品等の透明物品または不透明物品である。

【0021】本発明において、得られる撥水性物品表面の塗膜（硬化後）の厚みは、あまり小さすぎると下地のアルカリバリアー効果が小さくなり、また逆に大きすぎると反射率が高くなり好ましくない。好ましい塗膜の厚みの範囲は、20～200nmであり、より好ましくは50～80nmである。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、耐候性、耐水性、耐湿性などの耐久性能に優れ、かつ良好な撥水性能を有する被覆を有する撥水性物品が得られる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<評価および試験方法>

1) 接触角：接触角計（協和界面科学（株）製CA-D）を用い、静滴法により水の接触角を測定した。1サンプルにつき5箇所測定し、平均値を接触角の値とした。

2) 転落角：水平に保ったガラス基板上に50mgの水を滴下した後に、徐々に基板を傾けて水滴が滑り始める時のガラスの傾斜角度を転落角とした。1サンプルにつき3ヶ所測定し平均値を採用した。この角度は小さいほど良い。

3) 耐煮沸性：沸騰水中にサンプルを2時間および4時間浸漬した後、接触角を測定した。これにより耐候性、耐水性、耐湿性などの耐久性能の良否を判定する。

【0024】実施例

以下に、実施例に基づいて本発明を説明する。テトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 66.7g、エチルアルコール568.8g、水28.3gを混合した。この混合液を攪拌しながら0.1N塩酸水溶液35.1gを一滴づつ約30分間かけて添加した。この液を25℃で4日間密閉静置して、テトラエトキシシランを加水分解させた。その後、この液を40ml分取しエチルアルコールで200mlになるよう希釈した。同じ操作を繰り返し、希釈液を5つ調製した。

【0025】これとは別に、フルオロアルキルシランの一種である3-ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{FAS}]$ と両末端にヒドロキシル基を有するボ

7

8

リジメチルシロキサン (PDMS) (分子量 3780) との混合物 16.37g とエチルアルコール 27.96g を混合した溶液を調合した。両末端に各 1 ケの水酸基を有する PDMS 誘導体 (以下単に PDMS という) *

サンプル A; FAS 16.37g + PDMS 0g
 サンプル B; FAS 13.09g + PDMS 3.28g
 サンプル C; FAS 10.91g + PDMS 5.46g
 サンプル D; FAS 9.63g + PDMS 6.74g
 サンプル E; FAS 8.18g + PDMA 8.19g

【0027】得られた混合液中に 0.1N 塩酸水溶液 4.08g を一滴ずつ約 5 分間かけて添加した。この液を攪拌しながら 25℃ で 4 日間放置して、FAS および PDMS を共加水分解させた。これらの液をサンプル A, B, C, D については 0.45g またサンプル E では 0.26g を分取し上記テトラエトキシシラン加水分解液 200ml と約 5 分間混合して塗布液とした。これを、直ちに 10cmX1cm のソーダライム珪酸塩ガラス基板にフローコーティング (流し塗り) により塗布し、250℃ で 1 時間加熱して、膜厚みが約 75nm の 5 種類の撥水膜を形成した。

【0028】以上の様にして作製した撥水性ガラスの耐久性 (耐煮沸性) を評価し、表 1 に示した。PDMS/※

* う) と FAS の混合割合を変えたサンプルを次の 5 種類 (サンプル A~E) 作製した。
 【0026】

10※FAS 比 (以下この比の値を X で表す) が 0.25 以下の場合には、煮沸時間と共に転落角は減少するものもあるが、初期の水滴の滑り落ち易さが良くない (初期の転落角値が大き過ぎる)。一方、X が 0.7 以上の場合には煮沸時間に伴い接触角が急激に減少するとともに転落角も増加することがわかる。X=0.5 のサンプルでは、転落角および接触角共に良好な撥水性能を示している。また、煮沸に伴う両者の時間変化も殆ど無い。この結果から、PDMS の添加により接触角の初期値および耐水性能を維持しつつ、初期の転落角を著しく低下させることができることが明らかである。

【0029】

【表 1】

サンプル					
	A	B	C	D	E
	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
PDMS/FAS 比	0	0.25	0.5	0.7	1.0
煮沸時間 (時間)					
0 時間 (煮沸せず)					
接触角	107.5	104.4	104.4	103.9	103.0
転落角	25.5	24.5	18.5	19.4	15.7
2 時間					
接触角	106.5	103.0	102.7	101.4	103.1
転落角	26.1	16.0	16.0	17.7	16.0
4 時間					
接触角	105.5	104.8	103.4	97.0	100.0
転落角	26.7	17.4	16.3	25.2	21.9

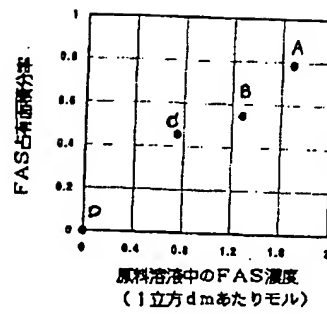
【0030】また、図 1 は、上記サンプル A~D について、赤外反射スペクトルを解析することにより得られた膜表面における FAS 分子の占有面積分率を示している。原料溶液中の FAS 濃度 (ただし原料溶液は溶媒量は除外) の増加にともなって膜表面の FAS 占有面積分率が増加していることがわかる。FAS と PDMS はコーティング前に共加水分解しているので FAS 以外の膜

表面領域の大部分は PDMS によって被覆されていると推定される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の撥水膜の最表面における FAS 分子占有面積分率を赤外反射スペクトルの解析から求めた結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 三谷 一石
 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
 板硝子株式会社内

(72)発明者 野津 敬
 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
 板硝子株式会社内